

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-071733

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

C09C 1/48
C09C 1/56
G02B 5/20
G02F 1/1335

(21)Application number : 08-169578

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 28.06.1996

(72)Inventor : HISA HIDEYUKI
HONDA KATSUJI

(30)Priority

Priority number : 07166071 Priority date : 30.06.1995 Priority country : JP

(54) CARBON BLACK FOR BLACK MATRIX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the production of a thin black matrix having a high light-screening ratio and a low surface reflectance by using a resin-coated carbon black of which the sum of contents of Na and Ca is specified.

SOLUTION: A carbon black pref. having a particle size of 40nm or lower and a DBP(dibutyl phthalate) absorption of 140ml/100g or lower is washed with e.g. water or hydrochloric acid to dissolve and remove Na or Ca to reduce the sum of contents of Na and Ca to 100ppm or lower, is adjusted to a pH of 6 or lower, and is coated with 1-30wt.% resin pref. having benzene rings in the molecule, the amt. of the resin being based on the sum of the carbon black and the resin. A black matrix obtd. from thus treated carbon black can prevent a transparent electrode or other kinds of electrodes from electrical short circuit due to the permeation of Na or Ca, has a high light-screening ratio and a low surface reflectance, and can be made thin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3508399

[Date of registration] 09.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-71733

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/48	P B E		C 0 9 C 1/48	P B E
1/56	P B J		1/56	P B J
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 0		G 0 2 F 1/1335	5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-169578	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)6月28日	(72) 発明者	久 英之 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学 株式会社茅ヶ崎事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-166071	(72) 発明者	本多 勝治 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学 株式会社茅ヶ崎事業所内
(32) 優先日	平7(1995)6月30日	(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ブラックマトリックス用カーボンブラック

(57) 【要約】

【目的】 高遮光率で、表面反射率が低く、膜厚の小さいブラックマトリックスを提供しうるブラックマトリックス用カーボンブラックを得る。

【構成】 カーボンブラックを樹脂で被覆処理してなり、NaとCaの合計含有量が100ppm以下であるブラックマトリックス用カーボンブラック。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラックを樹脂で被覆処理してなり、NaとCaの合計含有量が100ppm以下であるブラックマトリックス用カーボンブラック。

【請求項2】 カーボンブラックのpHが6以下である請求項1又は2記載のブラックマトリックス用カーボンブラック。

【請求項3】 樹脂が、構造の中にベンゼン核を有している請求項1又は2に記載のブラックマトリックス用カーボンブラック。

【請求項4】 樹脂の被覆量が、カーボンブラックと樹脂の合計量に対し1〜30wt%である請求項1〜3のいずれかに記載のブラックマトリックス用カーボンブラック。

【請求項5】 ブラックマトリックスを有するカラーフィルターにおいて、樹脂で被覆してなり、NaとCaの合計含有量が100ppm以下のカーボンブラックを遮光材としたブラックマトリックスを用いてなるカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ブラックマトリックス用カーボンブラックに関し、さらに詳しくはたとえばカラーテレビ、液晶カラーテレビ、カメラ等に使用される光学的カラーフィルターに用いるブラックマトリックス用のカーボンブラックに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は、透明電極を設けたガラス等の透明な基板を1ないし10 μ m程度に間隔を設けてその間に液晶物質を封入し、電極間に印加した電圧によって液晶を一定の方向に配向させて透明部分と不透明部分を形成して画像を表示している。カラー液晶表示装置は、いずれかの透明電極基板上に光の三原色に対応する赤(R)、緑(G)、青(B)の三色のカラーフィルターを設けており、透明電極への印加電圧の調整によって液晶の光の透過を制御してR、G、Bの3色のフィルターを透過する光量を制御して3原色の加色による発色によってカラー表示を行っている。

【0003】R、G、Bの着色層は、あらかじめ各色の間を区画するブラックマトリックスの膜を設けた基板上に形成する方式や、R、G、Bを形成後ブラックマトリックス膜を設ける方法等種々あるが、ブラックマトリックスの役割としては、いずれもR、G、B三原色を区画すると共に、カラーフィルターに対向する基板上に設けた液晶の駆動用の電極あるいはTFT(薄膜トランジスタ)等のトランジスタを遮光する作用を果している。このような目的で使用されるカラーフィルターのブラックマトリックスは二つに大別することができる。

【0004】(1) フォトリソグラフィ法より加工したCr等の金属膜からなるブラックマトリックス：解像

度、および遮光率が高く、光学濃度(OD)3.0以上で膜厚0.1 μ m近辺で容易に得られるが、金属膜のため可視光の反射率が約40%と高く、外光の反射による表示画像のコントラスト低下や、周囲にある明るい物体がブラックマトリックス面で反射して表示画像に重なる、いわゆる写り込みが生じ画質の低下を来しやすい。また、Cr膜のスパッタ、フォトリソグラフィ加工と工程が長いので低コスト化が困難であるという難点もある。

10 【0005】(2) 黒色顔料を分散した有機樹脂膜をフォトリソグラフィ法、印刷法、あるいはフォトリソグラフィ法でパターンニングするか、または、感光性樹脂膜をパターンニングした後、黒色染料で染色して得られる黒色有機樹脂膜からなるブラックマトリックス、黒色であるため可視光の反射率が数%以下と低く、外光の反射による表示画像のコントラスト低下や、周囲にある明るい物体の写り込みが金属膜ブラックマトリックスに比べ大幅に減少し、画質が向上する。しかし、遮光率が低いという難点がある。すなわち、フォトリソグラフィ法では遮光率を上げると、基板との界面に到達する露光光量が減少するため、高遮光率とすると(例えば光学濃度3.0では基板に到達する透過光量は1/1000)、現像時に有機樹脂膜のパターン剥がれが生じ、ブラックマトリックスが形成できなくなる。これを避けるため露光量を増やすと、パターン寸法の太りが生じ、所定の解像度が実現できなくなりやすい。また、印刷法やフォトリソグラフィ法ではフォトリソグラフィ法に比べ制約はややゆるいが、黒色着色材の含有量に限界があるので、高遮光率とすると印刷時の膜厚が大となり(例えば膜厚1.0 μ mで光学濃度2.0の場合、光学濃度を3.0に上げると膜厚は3.3 μ mになる)、本質的にフォトリソグラフィ法に比べて劣る解像度が、さらに大幅に低下し、実質的にブラックマトリックスが形成できなくなるおそれがある。

30 【0006】一般に黒色有機樹脂膜からなるブラックマトリックスは、金属膜からなるブラックマトリックスに比べ光学濃度2.0〜2.5において膜厚が1〜2 μ mと厚いが、膜厚1.5 μ mを超えると、その上にカラーフィルターや保護膜および透明電極を形成して完成した基板の表面平坦度が0.5 μ mを超えるようになり、対向電極基板と組み合わせて液晶表示パネルとした場合、色むら、白しき、輝度むら等が発生し、表示画質が低下する。したがって、ブラックマトリックスの膜厚は1 μ m以下好ましくは0.5 μ m以下とすることが極めて重要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような観点に基づいて、従来法では実現できなかった高遮光率でかつ表面反射率が低く膜厚小の黒色遮光膜からなるブラックマトリックスを有するカラーフィルターに好適な

カーボンブラックを低コストで提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、カーボンブラックを樹脂で被覆処理してなり、NaとCaの合計含有量が100ppm以下であるブラックマトリックス用カーボンブラックを要旨とする。以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明において樹脂を被覆処理するカーボンブラックとしては特に限定されないが、好適には次のようなカーボンブラックが用いられる。

【0009】(i) NaとCaの合計含有量が100ppm以下であることが好ましい。樹脂で被覆処理したカーボンブラックにおけるNaとCaの合計含有量が100ppm以下であることが必要だからであるが、被覆に供するカーボンブラックの上記含有量が100ppmよりも大きくて、そのままでは被覆カーボンブラック中でも100ppmを超える場合であっても、おそくとも樹脂の被覆時に低下させる方法を探ることができる。

カーボンブラックは、通常製造時の原料油や燃焼油(又はガス)、反応停止水や造粒水、更には反応炉の炉材等から混入したNaや、Ca、K、Mg、Al、Fe等を組成とする灰分がパーセントのオーダーで含有されている。この内、NaやCaは、各々数百ppm以上含有されているのが一般的であるが、これらが多く存在すると、透明電極(ITO)やその他の電極に浸透し、電気的短絡の原因となる。

【0010】これらのNaやCaを含む灰分の含有量を低減する方法としては、カーボンブラックを製造する際の原料油や燃料油(又はガス)並びに反応停止水として、これらの含有量が極力少ない物を厳選すること及びストラクチャーを調整するアルカリ物質の添加量を極力少なくすることにより可能である。他の方法としては、炉から製出したカーボンブラックを水や塩酸等で洗いNaやCaを溶解し除去する方法が挙げられる。

【0011】具体的にはカーボンブラックを水又は塩酸、過酸化水素水に混合分散させた後、水に難溶の溶媒を添加していくとカーボンブラックは溶媒側に移行し、水と完全に分離すると共にカーボンブラック中に存在した殆どのNaやCaは、水や酸に溶解、除去される。NaとCaの合計量を100ppm以下に低減するためには、原材料を厳選したカーボンブラック製造過程単独或は水や酸溶解方式単独でも可能な場合もあるがこの両方を併用することにより更に容易に達成できる。

【0012】(ii) pH6以下のいわゆる酸性カーボンブラックであることが好ましい。水中での分散径(アグロミレート径)が小さくなるので、微細ユニットまでの被覆が可能となり好適である。

(iii) 粒子径40nm以下、ジブチルフタレート(DBP)吸収量140ml/100g以下であることが好ましい。

粒子径が40nmより大きく、DBP吸収量が140ml/100gより大きいと、ペーストにした場合の分散性には優れるが、塗膜の濃度感が十分でなく、膜厚1~2μm程度では遮光性に乏しくなるおそれがあるからである。被覆処理する樹脂の種類も特に限定されるものではないが、合成樹脂が一般的であり、さらに構造の中にベンゼン核を有した樹脂の方が両性系活面活性剤的な働きがより強い分散性及び分散安定性の点から好ましい。

10 【0013】具体的な合成樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グリブタル樹脂、エポキシ樹脂、アルキルベンゼン樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリエーテルスルフォポリフェニレンスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、等の熱可塑性樹脂が使用できる。カーボンブラックに対する樹脂の被覆量は、カーボンブラックと樹脂の合計量に対し1~30wt%が好ましく、1wt%未満の量では、未処理のカーボンブラックと同様の分散性や分散安定性しか得られないおそれがある。一方、30wt%を超えると、樹脂同士の粘着性が強く、団子状の固まりとなり、分散が進まなくなるおそれがある。

【0014】このようにして樹脂で被覆処理してなるカーボンブラックは、常法に従いブラックマトリックスの遮光材として用いることができ、このブラックマトリックスを構成要素とするカラーフィルターを常法により作成することができる。本発明のカーボンブラックを用いると、高遮光率でかつ表面反射率が低くまた膜厚小のブラックマトリックスが低コストで達成できる。ブラックマトリックス液を構成する樹脂や溶媒に対し、カーボンブラックの分散性や分散安定性が格段に向上したためと推測される(従来のカーボンブラックであると、いかに混練しても0.1μm以下まで分散することは困難であり、分散したとしても安定性が悪く、時間とともに凝集が大きくなる)。また、カーボンブラック表面を樹脂で被覆したことにより、CaやNaをカーボンブラック中に封じ込める働きもあることも推測される。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例-1】カーボンブラックは、通常のオイルファーネス法で製造した。但し、原料油としては、Na、Ca、S分量の少ないエチレンボトム油を用い、燃焼用にはコークス炉ガスを用いた。更に、反応停止水としては、イオン交換樹脂で処理した純水を用い製造した。得られたカーボンブラック540gを純水14500gと

共にホモミキサーを用い5,000~6,000rpmで30分攪拌しスラリーを得た。このスラリーをスクリー型攪拌機付容器に移し約1,000rpmで混合しながらエポキシ樹脂「エビコート828」60gを溶解したトルエン600gを少量ずつ添加していった。約15分で、水に分散していたカーボンブラックは全量トルエン側に移行し約1mmの粒となった。

【0016】次に、60メッシュ金網で水切りを行った後真空乾燥機に入れ70℃で7時間乾燥し、トルエンと水を完全に除去した。得られたカーボンブラック中の残存トルエン量は110ppm、水は、500ppmであった。このカーボンブラックは、樹脂と溶剤、必要に応じ分散剤を加え、ボールミル等で微細化しブラックマトリックス評価用ペーストを作成した。すなわち、エチルセロソルブの40%液アルカリ可溶性高分子化合物（アトケミ（株）製、「SMA-17352」）37.8%とエチルセロソルブアセテート54.1%を混合したワニス中に上記カーボンブラック8.1%を加え1mm径のガラスビーズを入れたサンドミルを用い、2,000rpmで10時間混合分散させペーストを作成した。得られたペーストは、中性洗剤と水、アルコールで洗浄した透明ガラス板上にスピンコーターを用い、2,000rpmで塗布し常温で30分セッティングした後120℃で10分間乾燥した。乾燥後の塗膜厚さは、1.0μmであった。

【0017】ここで用いたカーボンブラックの物性と得られた塗膜の評価結果は、表-1と表-2に示した通りである。表中のOD（光学的濃度）値は、マクベス反射濃度計「RD-914」（サカタインクス社販売）を用い測定した。また、粉体抵抗は、前述のペーストを150℃加熱減量が1.0%以下となるまで120℃で乾燥し、ジューサーミキサーで1分間粉碎した後、直径20mm、内容積110mlの「ポリ四フッ化エチレン製容*

*器（上下に金属電極有り）にサンプル2.0gを入れ50kg/cm²の圧力でプレスした状態の抵抗値である。カーボンブラック中のNaとCaの定量は、2.0gのカーボンブラックを750℃、空気雰囲気中で焼成、灰化した灰分に5N塩酸50mlを加え80℃の水槽上で30分間加熱した後、100mlに定量希釈し原子吸光装置「ジャーレルアッシュAA-855型」で測定した。

【0018】一方、ペーストの分散性は、ペーストをガラス板上に約0.5mmの厚さに塗布、乾燥した塗膜をエポキシ樹脂で包埋した後、ウルトラミクロトームで約800Åの切片を切り出し、電子顕微鏡（5000倍）で観察した。評価は、肉眼で

殆ど0.1μm以下の凝集塊……◎

殆ど0.1~1μmの凝集塊……○

殆ど1μm以上の凝集塊……△

の3レベルに分類した。

【0019】〔実施例2及び3〕カーボンブラックに対するエポキシ樹脂の被覆量を5wt%と20wt%とした以外実施例1と同様である。

〔実施例4、5及び6〕カーボンブラックの種類を「三菱カーボンブラック」「MCF-88」、「#45」及び「#30」（いずれも三菱化学（株）製）とした以外実施例1と同じである。

〔比較例1〕合成樹脂を被覆していないカーボンブラックを用いた以外実施例1と同じである。

〔実施例7及び8〕粒子径の大きい「三菱カーボンブラック」「#10」（三菱化学（株）製）やDBP吸収量の大きい「#3250B」（三菱化学（株）製）を用いた以外実施例1と同じである。

【0020】

【表1】

表 1
カーボンブラックの物性

	MA-8	MCF-88	#45	#30	#10	#3250B
粒子径 nm	24	18	24	30	84	28
DBP 吸収量 ml/100g	58	54	53	114	83	165
pH	3.0	8.0	8.1	7.0	8.1	7.0
VM（揮発分）%	3.5	1.5	1.0	0.9	0.4	1.0
Ca ppm	122	300	270	57	40	16
Na ppm	221	1000	330	49	58	5

【0021】

【表2】

表 2

		樹脂被覆 量 (wt%)	C a (ppm)	N a (ppm)	OD値	粉体抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	分散性
実施例 1	MA-8	10	19	65	3.0	6×10^{12}	◎
2	"	5	20	73	2.6	1×10^{12}	◎
3	"	20	15	65	2.8	8×10^{12}	◎
4	MCP-88	10	13	82	2.7	5×10^{12}	○
5	#45	10	21	70	2.3	2×10^{12}	○
6	#30	10	8	6	2.1	4×10^{12}	◎
7	#10	10	3	5	1.2	3×10^{12}	◎
8	#3250B	10	1以下	1以下	1.5	3×10^{12}	◎
比較例 1	MA-8	0	122	221	1.7	7×10^{11}	△

【0022】

20 遮光率で、表面反射率が低く、膜厚の小さいブラックマ

【発明の効果】本発明のカーボンブラックによれば、高

トリックスを低コストで達成しうる。